

Reference 1 (Japanese Unexamined Patent Publication No.S60-211821)

Translation of the description in lines 11 to 19 lower-right column of page 4 of the specification

The capacitor shown in Fig. 6 is configured by the employment as the negative electrode-side polarizable electrode of a material prepared by the addition of one part polyflon as a binder to 100 parts activated carbon particles of specific surface area $1400 \text{ m}^2/\text{g}$ of which 80% or more has a fine pore diameter of size 20 to 100A and pressing in a titanium net, and the employment of the activated carbon fibres of c and d of Table 2 as the positive electrode. Table 4 shows the characteristics of this capacitor. It is clear from Table 4 that the characteristics exhibited by the capacitor of the present embodiment are satisfactory.

Translation of Table 4 in upper-left column of page 5 of the specification

Table 4

Electrode configuration		Characteristics		
Positive electrode	Negative electrode	Capacity (F)	Low-temperature characteristics capacity/Room temperature capacity -21°C	Impedance (Ω)
Table 1c	Granular activated carbon	1.2	0.9 to 1.0	4.0
Table 1d	Granular activated carbon	1.1	0.9 to 1.0	4.2

1/4

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-211821

⑮ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)10月24日

H 01 G 9/00

A-7924-5E

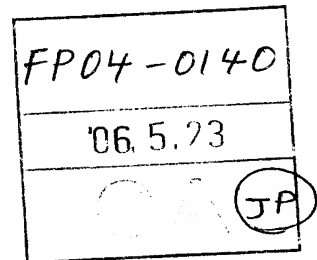
審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 電気二重層キャパシタ

⑯ 特 願 昭59-68794

⑰ 出 願 昭59(1984)4月5日

⑱ 発 明 者	棚 橋 一 郎	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	西 野 敦	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	吉 田 昭 彦	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	竹 内 康 弘	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 出 願 人	松下電器産業株式会社	門真市大字門真1006番地	
⑳ 代 理 人	弁理士 中尾 敏男	外1名	



明 細 書

1、発明の名称

電気二重層キャパシタ

2、特許請求の範囲

- (1) 分極性電極体と電解質界面で形成される電気二重層を有し、正極側の分極性電極体の比表面積を負極側の分極性電極体の比表面積より小さくしたことを特徴とする電気二重層キャパシタ。
- (2) 正極側の分極性電極体の細孔径が10~30Åに10%以上分布し、かつ負極側の分極性電極体の細孔径が20~40Åに70%以上分布していることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の電気二重層キャパシタ。
- (3) 分極性電極体として、繊維状、紙状、フェルト状、多孔質状の活性炭または炭素を用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の電気二重層キャパシタ。
- (4) 電解液に有機電解液を用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の電気二重層キャパシタ。

3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は小型大容量の湿式電気二重層キャパシタに関するものである。

従来例の構成とその問題点

第1図に従来の電気二重層キャパシタの一構成例を示す。

分極性電極体1として活性炭繊維布を用い、また導電性電極2としてアルミニウム、チタン等の金属層、または導電性樹脂層を形成した構成を有する。これらをセパレータ3を介して重ね合わせ、電解液を注入した後、ガスケット4で正、負極を絶縁した状態でコイン型ケース5内に収納し、封口したものである。ここで、金属の導電性電極2は、プラズマ溶射法、アーク溶射法により、また導電性樹脂を用いる場合は、主にカーボンを導電性粒子とした導電性樹脂をスクリーン印刷法やスプレイ法、ディップ法のいずれかにより形成されている。

導電性樹脂を用いた場合は、金属層を用いた場合

より、内部インピーダンスが大きくなり、強放電の用途には適さないキャパシタになる。

従来、この種のキャパシタには、(1)水系電解液と、(2)非水系電解液を用いたものがある。(2)の非水系、すなわち有機電解液は、水系の電解液より導電率は低い耐電圧が高くなる。溶媒には、プロピレンカーボネート、γ-ブチラクトン、N-Nジメチルホルムアミド、アセトニトリル等を用い、過塩素酸テトラエチルアンモニウムのような、テトラアルキルアンモニウムの過塩素酸塩や、テトラアルキルアンモニウムの6フッ化リン酸塩またはホウフッ化塩、さらに、リチウム、ナトリウム、カリウムの過塩素酸塩等の溶質を用いている。特に、現在実用化されている電気二重層キャパシタは、分極性電極として活性炭を用いている。

分極性電極として活性炭を用いる場合、キャパシタ特性は次の3項目により大きく左右される。

⑤ 比表面積

⑥ 細孔径

⑦ 細孔容積

大きくなる。しかしながら、いくら比表面積が大きくても、第2図に示すように細孔径⑥が小さなものでは、効率良く二重層を形成することができなくなる。図中、 a は分極性電極、 a は細孔、 b は電解質イオンである。毛管凝縮の理論から、効率良く二重層を形成するには第3図に示すように細孔径 δ が電解質イオン径 r の4倍以上必要となる。特に0℃以下の低温になると、有機溶媒ではその粘度が上昇し、水系電解液は凍結しはじめするため、電解質イオンの移動度が大幅に減少し、二重層が形成されにくくなるばかりでなく、一度形成された二重層を容易に放電させることができなくなる。

上述の理由により、従来、特に活性炭繊維を分極性電極に、また電解液に有機電解液を用いた電気二重層キャパシタでは、正、負両極とも比表面積が2000 m^2/g と非常に大きく、細孔径も2~4 μm に大部分存在する活性炭繊維を用いてきた。しかしながら、このような大きな特徴を有する活性炭繊維は、賦活収率が20%程度と非常に低い

また、電気二重層キャパシタの容量は①式で表わされる。

$$C = \frac{d}{4\pi\delta} \phi \quad \text{.....①}$$

C : 単位面積あたりの電荷

d : 媒質の誘電率

δ : 固体表面から電解質イオン間の平均距離

ϕ : 二重層電位

したがって、単セルあたりに蓄積される電荷量を Q とし、二重層形成面積を S とすると、 Q は②式で表わせる。

$$Q = \frac{d}{4\pi\delta} S \cdot \phi \quad \text{.....②}$$

したがって、電気二重層キャパシタはその二重層形成面積が大きければ大きい程、蓄積される電荷量も大きくなる。したがって条件⑤比表面積は、大きい程良い。しかしながら、比表面積を増大させるには、賦活を進めなくてはならず、機械的強度は逆に大きく減少してしまうという欠点がある。

一般に比表面積の大きいもの程、細孔容積⑦も

という欠点を有している。

発明の目的

本発明は、単位体積あたりの電気二重層の形成効率を改善した電気二重層キャパシタを得ることを目的とするものである。

発明の構成

この目的を達成するために本発明は、正極側の分極性電極体の比表面積を負極側の分極性電極体の比表面積より小さくしたものである。

実施例の説明

具体的な実施例を述べる前に本発明の正極側および負極側に使用する活性炭、炭素、または黒鉛と電解質イオンで形成される電気二重層について述べる。

本発明の効果は、水系電解液よりも有機電解液系で、また活性炭粒子よりも活性炭繊維を用いた場合の方が顕著である。

その理由を以下に述べる。

プロピレンカーボネートや、γ-ブチラクトンなどの有機溶媒に過塩素酸テトラエチルアンモニ

ウムや過塩素酸リチウムなどの電解質を溶解させた場合、過塩素酸イオン(ClO_4^-)はそのイオン半径が 2.36\AA でありリチウムイオン(Li^+)はそのイオン半径が 0.6\AA と小さいにもかかわらず、一般に、非プロトン性の極性溶媒は、陰イオンに対するよりも陽イオンに強く溶媒和するため、溶媒和を含めたイオン径は、逆にカチオンの方がアニオンよりも大きくなる。第4図にその状態を模式的に示す。9は溶媒和したアニオン、10は溶媒和したカチオン、11は正極活性炭繊維、11'は負極活性炭繊維、 ϕ は細孔である。同一出発物質から炭化賦活を進めると第1表に示すようなものができる。したがってコイン型のキャパシタを作成するには、このようなものを同一面積で打抜き作成するため、正極、すなわちアニオンと二重層を形成するには、第1表のステージ(2)を使うと、賦活収率も良好で、抵抗も低く、しかも強度も強くベストである。しかしながら、負極側にはステージ(3)のような十分賦活が進行し、比表面積の大きな、しかも溶媒和したカチオンが十分細孔内に

浸入できる程度に大きな細孔径を有している活性炭繊維を使用する必要がある。

以下余白

第1表

度	大	小
孔径	小	大
孔径容積	小	大
比表面積	小	著しく大
賦活の進行		進行
ステージ	(1)	(2)

粒状活性炭12と活性炭繊維11の細孔のようすを第5図に模式的に示す。この図から判るように、活性炭粒子は、マクロポア-13の内にミクロポア-14を有しているため、電解質の浸入が、活性炭繊維のように直接ミクロポア-14を有しているものよりも容易である。そこで、正、負極共に活性炭粒子を用いた場合、本発明の効果が顕著に表われないと考えられる。

以上述べたように、本発明は、細孔径の大きさをコントロールしやすい活性炭繊維のような分極性電極体と、カチオンに強く溶媒和する有機電解液系で非常に効果的である。すなわち、負極側分極性電極に強く溶媒和したカチオンでも細孔に浸入でき二重層が形成可能なものを用いる必要がある。しかしながら、正極側分極性電極には、アニオンが浸入できる程度の負極側より炭化賦活収率が高く、強度も強く、電気抵抗も低いものを使用し、これを負極側分極性電極体と組み合わせると最も効率良く二重層を形成でき、原料を有効に使用できまた生産性も向上できる。

(実施例1)

フェノール系、アクリロニトリル、レーヨン系の繊維をそれぞれ炭化、炭化賦活し、第2表の④～⑩に示す特徴を有する炭素繊維、活性炭繊維を得た。集電体は、プラズマ溶射法によりアルミニウム層を300 μm 程度形成した。第2表④～⑩を第3表に示す組み合わせで、第6図に示す、正、負極の分極性電極体の異なるコイン型キャパシタを作製し、その諸特性も同表に示した。第6図中、15は正極ケース、16は集電体(アルミニウム)16aを有する正極側分極性電極、17は負極ケース、18は集電体(アルミニウム)18aを有する負極側分極性電極、19はセパレータ、20はガスケットである。電解液には、電気化学的に安定な過塩素酸テトラエチルアンモニウムを、プロピレンカーボネート、 γ -ブチラクトンの1:1混合溶媒に1モル溶解した有機電解液を用いた。電極はそれぞれ14mm径の円形に打抜き使用した。

第3表

No.	電極構成		特性		インピーダンス(Ω)1kHz
	正極側分極性電極	負極側分極性電極	容量(μF)	低温特性:-21℃容量/室温容量	
1	a	e	0.2	0.9~1.0	3.1
2	b	e	0.8	0.9~1.0	3.3
3	c	e	1.1	0.9~1.0	3.5
4	d	e	1.2	0.9~1.0	4.2
5	c	c	1.4	0	4.0
6	d	d	1.6	0.01~0.1	4.3
7	e	e	1.1	0.9~1.0	4.5
8	b	f	0.7	0.9~1.0	4.6
9	c	f	0.9	0.9~1.0	4.7
10	d	f	0.8	0.9~1.0	4.6
11	k	h	0.7	0.9~1.0	4.5
12	i	i	0.8	0.9~1.0	4.5
13	j	j	0.7	0.9~1.0	4.2
14	j	j	0.7	0.9~1.0	4.3
15	l	l	0.6	0.9~1.0	4.3
16	h	h	0.6	0.9~1.0	4.4
17	h	h	0.5	0.9~1.0	4.6
18	o	o	0.3	0.9~1.0	4.7

第2表

No.	原料	比表面積(BET法)(m^2/g)	細孔分布	目付(g/m^2)	炭化、炭化賦活率(%)
a	フェノール系繊維	2~10	ほとんど存在せず	260	48
b	"	500~600	10~30Åに10%以上存在	216	40
c	"	900~1000	10~30Åに50%以上存在	200	37
d	"	1500~1600	10~30Åに80%以上存在	180	33
e	"	2000~2100	20~40Åに70%以上存在	113	21
f	"	2400~2500	20~40Åに90%以上存在	92	17
g	ポリアクリロニトリル繊維	2~10	ほとんど存在せず	250	46
h	"	300~400	10~30Åに20%以上存在	140	26
i	"	700~800	20~40Åに70%以上存在	80	20
j	"	1100~1200	20~40Åに90%以上存在	60	15
k	レーヨニオン繊維	2~10	ほとんど存在せず	255	47
l	"	300~400	10~30Åに80%以上存在	85	16
m	"	700~800	20~40Åに70%以上存在	65	12
n	フェノールフェルト	900~1000	10~30Åに70%以上存在	100	—
o	ポリアクリロニトリルフェルト	300~400	10~30Åに60%以上存在	70	—

第2表の特徴をもつ炭素繊維、活性炭繊維の第3表の電極組み合わせにより、第3表中No.1, 2, 3, 4, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 15, 17, 18 がいずれも良好なキャパシタ特性を示す。すなわちNo.7のように正、負極とも賦活の十分進んだものを用いなくても十分容量の大きな、しかも低温特性の良好な、低インピーダンスキャパシタが得られる。No.5, 6は、負極側に溶媒和したカチオンが容易に浸入できず、低温特性が極めて悪くなる。

(実施例2)

負極側分極性電極として、比表面積が1400 m^2/g 、細孔径が20~100Åの大きさに80%以上存在する活性炭粒子100部に対し1部のポリフロンをバインダーとして加えてチタンネットにプレスしたものを用い、正極には、表2のc, dの活性炭繊維を用い、第6図に示したキャパシタを構成した。第4表にそのキャパシタ特性を示す。第4表より本実施例においても良好な特性を示すことが判る。

第4表

電極構成	特 性		
	容量(F)	低温特性-21℃容量/室温容量	インピーダンス(Ω)
正 極 第1表c	1.2	0.9~1.0	4.0
負 極 第1表d	1.1	0.9~1.0	4.2

(実施例3)

第3表&4の組み合わせで、第7図、第8図に示した大型キャパシタを作製した。縦が10cm、横が5cmの大きさである。図中、21は正極リード、22は正極、23はセパレータ、24は負極リード、25は負極、26はポリエチレンラミネート樹脂、第8図は第7図をa-a'線で切断した場合の断面図である。本キャパシタの特性を第5表に示す。本実施例において電解液には、プロピレンカーボネート、γ-ブチラクトンの1:1混合溶媒に、過塩素酸リチウムを1モル溶解させたものを用いた。

第5表

特 性		
容量(F)	低温特性-21℃容量/室温容量	インピーダンス(Ω)
92	0.9~1.0	0.04

発明の効果

以上のように本発明は、正極、負極分極性電極にそれぞれ、アニオン、カチオンと効率良く電気二重層を形成しうる電極を用いているため、低インピーダンスで小型大容量の電気二重層キャパシタを得ることができる。

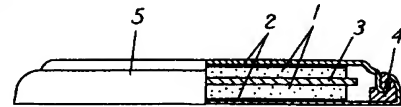
4、図面の簡単な説明

第1図は従来の電気二重層キャパシタの一例を示す半断面正面図、第2図～第5図は、分極性電極の細孔と電解質イオンの状態を示す模式図、第6図は本発明の一実施例による電気二重層キャパシタを示す断面図、第7図は本発明の他の実施例による電気二重層キャパシタを示す平面図、第8図は第7図のa-a'線で切断した断面図である。

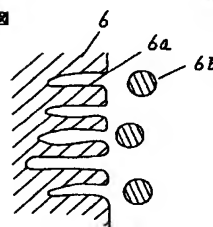
16……正極側分極性電極、18……負極側分極性電極、22……正極、25……負極。

代理人の氏名 井理士 中 尾 敏 男 ほか1名

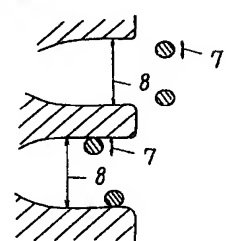
第1図



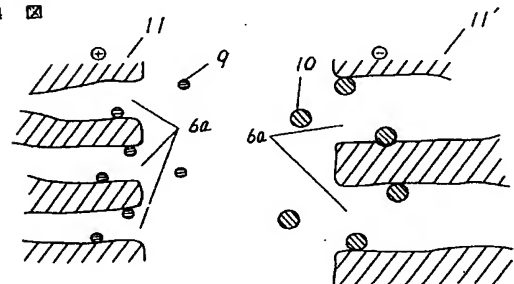
第2図



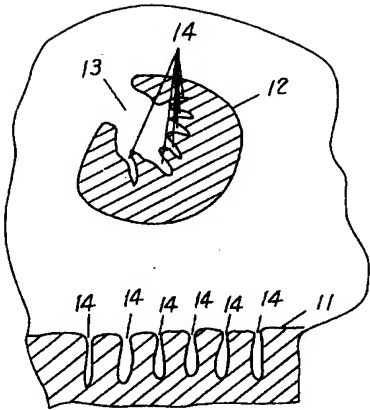
第3図



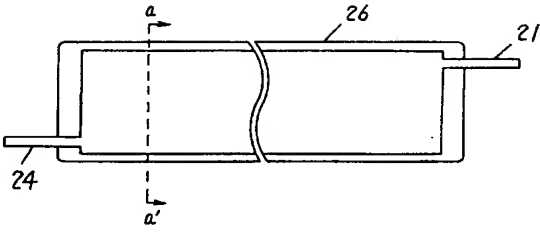
第4図



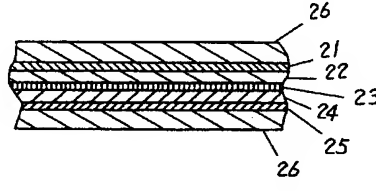
第 5 図



第 7 図



第 8 図



第 6 図

